

(32)

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/055630 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 5/20, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
H01M 8/04 SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14786

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Dezember 2001 (14.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 63 951.8 20. Dezember 2000 (20.12.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WENDEROTH, Bernd [DE/DE]; Sulzbacher Str. 13, 69488 Birkenau (DE). MESZAROS, Ladislaus [DE/DE]; Walter Storck Str. 5, 67112 Mutterstadt (DE). DAMBACH, Stefan [DE/DE]; Kaiserpfad 10a, 67454 Hassloch (DE). FIDORRA, Uwe [DE/DE]; Erlenweg 6, 67157 Wachenheim (DE). BERGEMANN, Marco [DE/DE]; Theodor-Mommsen-Str. 13, 68766 Hockenheim (DE).

Veröffentlicht:

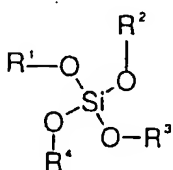
- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COOLING AGENTS FOR COOLING SYSTEMS IN FUEL CELL DRIVES

(54) Bezeichnung: KÜHLMITTEL FÜR KÜHLSYSTEME IN BRENNSTOFFZELLENANTRIEBEN

WO 02/055630 A1



(57) Abstract: The invention relates to antifreeze concentrates for cooling systems in fuel cell drives, from which are produced ready-to-use aqueous cooling agent compositions having a maximum conductivity of 50 µs/cm, based on alkylene glycols or the derivatives thereof, and containing orthosilicic acid esters of formula (I) wherein the variables R¹ to R⁴ are the same or different and represent C₁-C₂₀ alkyl substituents, C₂-C₂₀ alkenyl substituents, C₁-C₂₀ hydroxyalkyl substituents, optionally substituted C₆-C₁₂ aryl substituents and/or glycol ether substituents of formula (CH₂-CH₂-O)_n-R⁵ wherein R⁵ represents hydrogen or C₁-C₅ alkyl and n represents a number between 1 and 5.

(57) Zusammenfassung: Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 µs/cm resultieren, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten, enthaltend ortho-kieselsäureester (I) formel (I) in der die Variablen R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden sind und C₁- bis C₂₀-Alkyl-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-, C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkyl-, gegebenenfalls substituierte C₆- bis C₁₂-Aryl- und/oder Glykolether-Substituenten der Formel (CH₂-CH₂-O)_n-R⁵ bedeuten, wobei R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₅-Alkyl bezeichnet und n für die Zahl 1 bis 5 steht.

BEST AVAILABLE COPY

Kühlmittel für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Kühlmittel für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten, welche ortho-Kieselsäure-ester als Korrosionsinhibitoren enthalten.

10

Brennstoffzellen für den mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen müssen auch bei niedrigen Außentemperaturen von bis zu etwa -40°C betrieben werden können; ein frostgeschützter Kühlmittelkreislauf ist deshalb unerlässlich.

15

Die Verwendung von bei Verbrennungsmotoren eingesetzten herkömmlichen Kühlerschutzmitteln wäre bei Brennstoffzellen ohne eine vollständige elektrische Isolierung der Kühlkanäle nicht möglich, da diese Mittel wegen der darin als Korrosionsinhibitoren enthaltenen Salze eine zu hohe elektrische Leitfähigkeit haben, was die Funktion der Brennstoffzelle negativ beeinträchtigen würde.

Die DE-A 198 02 490 (1) beschreibt Brennstoffzellen mit einem frostgeschützten Kühlkreislauf, bei dem als Kühlmittel eine paraffinische Isomerenmischung mit einem Pour Point von kleiner als -40°C verwendet wird. Nachteilig ist jedoch die Brennbarkeit des solchen Kühlmittels.

Aus der EP-A 1 009 050 (2) ist ein Brennstoffzellensystem für Automobile bekannt, bei dem als Kühlmedium Luft verwendet wird. Nachteilig ist dabei allerdings, daß Luft bekanntlich ein schlechterer Wärmeleiter als ein flüssiges Kühlmedium ist.

Die WO 00/17951 (3) beschreibt ein Kühlsystem für Brennstoffzellen, bei dem als Kühlmittel ein reines Monoethylenglykol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 1:1 ohne Additive eingesetzt wird. Da wegen fehlender Korrosionsinhibitoren keinerlei Korrosionsschutz gegenüber den im Kühlsystem vorhandenen Metallen vorhanden wäre, enthält der Kühlkreislauf eine Ionenaustauscher-Einheit, um die Reinheit des Kühlmittels zu erhalten und um längere Zeit eine niedrige spezifische Leitfähigkeit zu gewährleisten, wodurch Kurzschlüsse und Korrosion verhindert werden. Als geeignete Ionenaustauscher werden anionische Harze wie zum Beispiel vom stark alkalischen Hydroxyl-Typ und kationische Harze wie zum Beispiel auf Sulfonsäuregruppen-Basis sowie andere Filtrationseinheiten wie zum Beispiel Aktivkohlefilter genannt.

Der Aufbau und die Funktionsweise einer Brennstoffzelle für Automobile, insbesondere einer Brennstoffzelle mit elektronenleitender Elektrolytmembran ("PEM-Brennstoffzelle", "polymer electrolyte membrane fuel cell") ist in (3) exemplarisch beschrieben, wobei als bevorzugte Metallkomponente im Kühlkreislauf (Kühler) Aluminium bevorzugt wird.

Der Einsatz von Siliziumverbindungen, meistens in Form von Silicaten, als Korrosionsinhibitoren in Kühlerschutzmitteln für herkömmliche, mit Otto- oder Dieselkraftstoff betriebene Verbrennungsmotoren ist seit langem bekannt, beispielsweise aus: G. Reinhard, "Aktiver Korrosionsschutz in wäßrigen Medien", S. 87-98, expert-Verlag 1995 (ISBN 3-8169-1265-6).

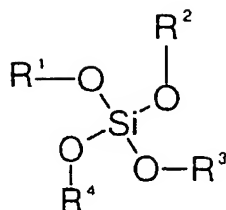
- 15 Aus der EP-A 105 803 (4) ist die Verwendung von ortho-Kieselsäureestern neben ionischen Korrosionsinhibitoren in Kühlerschutzmitteln für Automobile mit herkömmlichen Otto- oder Diesel-Verbrennungsmotoren bekannt.
- 20 Die Verwendung von ortho-Kieselsäureestern als Korrosionsinhibitoren in Kühlmitteln für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben ist bisher nicht bekannt.

Ein Hauptproblem bei Kühlsystemen in Brennstoffzellenantrieben ist die Aufrechterhaltung einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit des Kühlmittels, um eine sichere und störungsfreie Funktion der Brennstoffzelle zu gewährleisten und dauerhaft Kurzschlüsse und Korrosion zu verhindern.

- 30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die Zeitdauer für eine niedrige elektrische Leitfähigkeit in einem Kühlsystem auf Basis Alkylenglykol/Wasser, insbesondere wenn es gemäß (3) einen integrierten Ionenaustauscher enthält, durch die Zugabe geringer Mengen von ortho-Kieselsäureestern deutlich verlängern läßt; dies bietet für die Praxis den Vorteil, daß sich die Zeitintervalle zwischen zwei Kühlmittelwechseln bei Brennstoffzellenantrieben weiter ausdehnen lassen, was insbesondere im Automobilsektor von Interesse ist.

- 40 Demgemäß wurden Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ resultieren, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten gefunden, welche ortho-Kieselsäureester der allgemeinen Formel (I)

3



Formel (I)

5

in der die Variablen R^1 bis R^4 gleich oder verschieden sind und
 10 C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-, C_1 - bis C_{20} -Hydroxyalkyl-, gegebenenfalls substituierte C_6 - bis C_{12} -Aryl- und/oder Glykolether-Substituenten der Formel $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-R}^5$ bedeuten, wobei R^5 Wasserstoff oder C_1 - bis C_5 -Alkyl bezeichnet und n für die Zahl 1 bis 5 steht, enthalten.

15

Bevorzugt werden hierbei Gefrierschutzmittelkonzentrate, aus welchen gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem Siliziumgehalt von 2 bis 2000 Gew.-ppm, insbesondere 10 bis 1000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm, vor allem 40 bis
 20 250 Gew.-ppm, aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I resultieren.

Typische Beispiele für erfindungsgemäß verwendeten ortho-Kieselsäureester (I) sind reine Tetraalkoxysilane wie Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra(n -propoxy)silan, Tetra(iso-propoxy)silan, Tetra(n -butoxy)silan, Tetra(tert.-butoxy)silan, Tetra(2-ethylbutoxy)silan oder Tetra(2-ethylhexoxy)silan, sowie weiterhin Tetraphenoxysilan, Tetra-(2-methylphenoxy)silan, Tetra-vinyloxysilan, Tetraallyloxysilan, Tetra(2-hydroxyethoxy)silan,
 25 Tetra(2-ethoxyethoxy)silan, Tetra(2-butoxyethoxy)silan, Tetra(1-methoxy-2-propoxy)silan, Tetra(2-methoxyethoxy)silan oder Tetra[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]silan. Die verwendeten ortho-Kieselsäureester (I) haben vorzugsweise vier gleiche Variablen R^1 bis R^4 .

35

In einer bevorzugten Ausführungsform werden ortho-Kieselsäureester (I), bei denen die Variablen R^1 bis R^4 gleich sind und C_1 - bis C_4 -Alkyl-, oder Glykolether-Substituenten der Formel
 $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-R}^5$ bedeuten, wobei R^5 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl
 40 bezeichnet und n für die Zahl 1, 2 oder 3 steht, verwendet.

Die genannten ortho-Kieselsäureester (I) sind entweder kommerziell verfügbar oder durch einfache Umesterung eines Äquivalentes Tetramethoxysilan mit vier Äquivalenten des entsprechenden län-
 45 gerkettigen Alkohols oder Phenols durch Abdestillieren von Methanol herstellbar.

Aus den Gefrierschutzmittelkonzentraten lassen sich durch Verdünnen mit ionenfreiem Wasser gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, die im wesentlichen aus

5

(a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,

(b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser und

10

(c) 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm, Silizium aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I

bestehen, herstellen. Die Summe aller Komponenten beträgt hierbei
15 100 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, die im wesentlichen aus

20

(a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,

(b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser und

25

(c) 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm, Silizium aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I

bestehen und die durch Verdünnen der genannten Gefrierschutzmittelkonzentraten mit ionenfreiem Wasser erhältlich sind. Die Summe aller Komponenten beträgt hierbei 100 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen weisen eine anfängliche elektrische Leitfähigkeit
35 von maximal 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, insbesondere 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, vorzugsweise 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, vor allem 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, auf. Die Leitfähigkeit wird im Dauerbetrieb des Brennstoffzellenantriebes über mehrere Wochen oder Monate auf diesem niedrigen Niveau gehalten, insbesondere wenn im Brennstoffzellenantrieb ein Kühlsystem mit integriertem Ionenaustauscher verwendet wird.
40

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen fällt über die Betriebsdauer deutlich langsamer ab als bei nicht mit ortho-Kieselsäureestern additivierten Kühlflüssigkeiten. Der pH-Wert liegt üblicherweise im
45

Bereich von 4,5 bis 7 bei frischen erfindungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen und kann im Dauerbetrieb bis auf 3,5 abfallen.

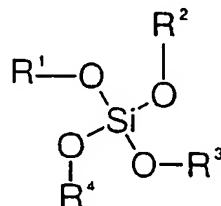
Das zum Verdünnen verwendete ionenfreie Wasser kann reines destilliertes oder bidestilliertes Wasser oder beispielsweise durch Ionenaustausch entionisiertes Wasser sein.

Das bevorzugte Gew.-Mischungsverhältnis von Alkylenglykol bzw. deren Derivaten zu Wasser in den gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen beträgt 25:75 bis 80:20, insbesondere 35:65 bis 75:25, vorzugsweise 50:50 bis 70:30, vor allem 55:45 bis 65:35. Als Alkylenglykol-Komponente bzw. Derivate hiervon können insbesondere Monoethylenglykol, daneben aber auch Monopropylenglykol, Polyglykole, Glykolether oder Glycerin jeweils allein oder als Mischungen hieraus verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Monoethylenglykol allein oder Mischungen von Monoethylenglykol als Hauptkomponente, d.h. mit einem Gehalt in der Mischung von mehr als 50 Gew.-%, insbesondere von mehr als 80 Gew.-%, vor allem von mehr als 95 Gew.-%, mit anderen Alkylenglykolen oder Derivaten von Alkylenglykolen.

Die Dosierung der jeweiligen ortho-Kieselsäureester (I) in den gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen errechnet sich aus den obigen Angaben über den auf (I) bezogenen Siliziumgehalt.

Die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate selbst, aus denen die beschriebenen gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen resultieren, lassen sich durch Auflösen der ortho-Kieselsäureester (I) in Alkylenglykolen oder deren Derivaten, die wasserfrei oder mit einem geringen Gehalt an Wasser (etwa bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-%) eingesetzt werden können, herstellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I



Formel (I)

in der die Variablen R^1 bis R^4 gleich oder verschieden sind und C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-, C_1 - bis C_{20} -Hydroxyalkyl-, gegebenenfalls substituierte C_6 - bis C_{12} -Aryl- und/oder Glykolether-Substituenten der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_n-R^5$ bedeuten, wobei
15 R^5 Wasserstoff oder C_1 - bis C_5 -Alkyl bezeichnet und n für die Zahl 1 bis 5 steht,

zur Herstellung von Gefrierschutzmittelkonzentraten für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahr-
10 zeuge, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der beschriebenen Gefrierschutzmittelkonzentrate zur Herstellung von gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 $\mu S/cm$ für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahr-
15 zeuge.

Beispiele

20

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen erläutert, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Die erfindungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen wurden in dem
25 nachfolgend beschriebenen Test im Vergleich zu einer Kühlmittelzusammensetzung gemäß (3) bezüglich ihrer Eignung für Brennstoffzellenantriebe geprüft:

Versuchsbeschreibung:

30

Fünf Aluminium-Prüfmetalle (vakuumgelötetes Al, Bezeichnung: EN-AW 3005, einseitig lotplattiert mit 10 Gew.-% EN-AW 4045; Abmessungen: 58x26x0,35 mm mit einer Bohrung von 7 mm Durchmesser) wurden gewogen, mittels einer Kunststoffschraube mit Mutter und
35 Teflonscheiben nichtleitend verbunden und auf zwei Teflonständern in ein 1 l Becherglas mit Schliff und Glasdeckel gestellt. Anschließend wurden 1000 ml Testflüssigkeit eingefüllt und ein kleiner Stoffsack mit 2,5 g eines Ionenaustauschers (Mischbett-harz-Ionenaustauscher AMBERJET UP 6040 RESIN der Firma Rohm +
40 Haas) wurde in die Flüssigkeit gehängt. Das Becherglas wurde mit dem Glasdeckel luftdicht verschlossen, auf 88°C aufgeheizt und die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer kräftig gerührt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei Testbeginn sowie nach 7 und 42 (bzw. nach 77) Tagen gemessen (Leitfähigkeitsmeßgerät LF 530
45 der Firma WTW/Weilheim). Danach wurde der Test beendet; die Aluminiumproben wurden visuell beurteilt und nach dem Beizen mit

wäßriger Chromsäure/Phosphorsäure gemäß ASTM D 1384-94 gravimetrisch ausgewertet.

Die Ergebnisse sind der nachstehenden Tabelle 1 zu entnehmen.

5

Tabelle

| | | | | |
|----|--|---|---|---|
| 10 | Kühlmittel-Zusammensetzung: | Vergleichsbeispiel (gemäß WO 00/17951): 60 Vol.-% Monoethylenglykol 40 Vol.-% Wasser | Beispiel 1: 60 Vol.-% Monoethylenglykol 40 Vol.-% Wasser 742 Gew.-ppm Tetraethoxysilan | Beispiel 2: 60 Vol.-% Monoethylenglykol 40 Vol.-% Wasser 3600 Gew.-ppm Tetra[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]silan |
| 15 | | | | |
| 20 | Elektrische Leitfähigkeit [µS/cm] Testbeginn: Nach 7 Tagen: Nach 42 Tagen: Nach 77 Tagen: | 2,0 2,3 36,2 --- | 0,8 0,8 3,0 --- | 2,6 2,2 14,4 18,6 |
| 25 | pH-Wert Testbeginn: Testende: | 6,9 2,9 | 6,6 4,0 | 4,7 3,6 |
| 30 | Aussehen Aluminiumproben nach dem Test: Gewichtsänderung [mg/cm ²] Nach dem Beizen: | leicht angelaufen | angelaufen | angelaufen |
| 35 | 1 2 3 4 5 | - 0,05 - 0,04 - 0,04 - 0,04 - 0,03 | - 0,02 - 0,01 - 0,02 - 0,02 - 0,02 | - 0,02 - 0,02 - 0,04 - 0,04 - 0,04 |
| 40 | Mittelwert der 5 Proben | - 0,04 | - 0,02 | - 0,03 |
| | Lösung nach Testende | gelblich, klar | Farblos, klar | gelblich, klar |

Bei der Mischung aus Monoethylenglykol und Wasser entspricht das 45 Vol.-%-Verhältnis von 60:40 einem Gew.-Verhältnis von 62,5:37,5.

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 wurden die ortho-Kieselsäureester so dosiert, daß in der Kühlflüssigkeit ein Silizium-Gehalt von jeweils 100 Gew.-ppm vorlag.

- 5 Die Ergebnisse zeigen, daß auch nach einer ununterbrochenen Versuchsdauer von 42 Tagen bei dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 noch eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit von weniger als 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vorlag, während bei dem nicht additivierten Kühlmittel gemäß WO 00/17951 (3) mit einem Anstieg auf fast 40 $\mu\text{S}/\text{m}$ eine deut-
- 10 liche Verschlechterung aufgetreten war. Mit dem gegenüber Beispiel 1 nach 42 Tagen etwas schlechteren erfindungsgemäßen Beispiel 2 lag aber selbst nach einer Testdauer von 72 Tagen die spezifische Leitfähigkeit noch um ca. 50% niedriger als beim Vergleichsbeispiel nach 42 Tagen Testdauer.

15

In keinem Fall trat eine nennenswerte Korrosion an den Aluminium-Proben auf.

20

25

30

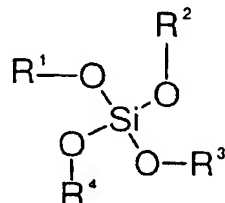
35

40

45

Patentansprüche

1. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoff-
zellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wäßrige Kühl-
mittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal
50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ resultieren, auf Basis von Alkylenglykolen oder de-
ren Derivaten, enthaltend ortho-Kieselsäureester der allge-
meinen Formel I



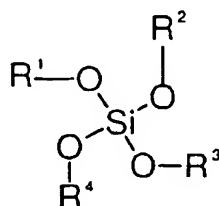
Formel (I)

- in der die Variablen R^1 bis R^4 gleich oder verschieden sind
und C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-, C_1 - bis C_{20} -Hy-
droxyalkyl-, gegebenenfalls substituierte C_6 - bis C_{12} -Aryl-
und/oder Glykolether-Substituenten der Formel $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^5$
bedeuten, wobei R^5 Wasserstoff oder C_1 - bis C_5 -Alkyl bezeich-
net und n für die Zahl 1 bis 5 steht.
2. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoff-
zellenantrieben nach Anspruch 1, aus welchen gebrauchsfertige
wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem Siliziumgehalt
von 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm,
aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I resul-
tieren.
3. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoff-
zellenantrieben nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend ortho-
Kieselsäureester der allgemeinen Formel I, bei denen die
Variablen R^1 bis R^4 gleich sind und C_1 - bis C_4 -Alkyl-, oder
Glykolether-Substituenten der Formel $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^5$ bedeu-
ten, wobei R^5 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bezeichnet und n
für die Zahl 1, 2 oder 3 steht.
4. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoff-
zellenantrieben nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen Mono-
ethylenglykol als Alkylenglykol eingesetzt wird.
5. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoff-
zellenantrieben nach den Ansprüchen 1 bis 4, aus welchen
durch Verdünnen mit ionenfreiem Wasser gebrauchsfertige wäß-

rige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, die im wesentlichen aus

- 5 (a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,
- (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser und
- 10 (c) 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm, Silizium aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I
- bestehen, resultieren.
6. 15 Gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, die im wesentlichen aus
- 20 (a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,
- (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser und
- 25 (c) 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm, Silizium aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I
- bestehen, erhältlich durch Verdünnen von Gefrierschutzmittelkonzentraten gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit ionenfreiem Wasser.

7. 30 Verwendung von ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I



Formel (I)

- 40 in der die Variablen R^1 bis R^4 gleich oder verschieden sind und C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-, C_1 - bis C_{20} -Hydroxyalkyl-, gegebenenfalls substituierte C_6 - bis C_{12} -Aryl- und/oder Glykolether-Substituenten der Formel $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^5$
- 45 bedeuten, wobei R^5 Wasserstoff oder C_1 - bis C_5 -Alkyl bezeichnen und n für die Zahl 1 bis 5 steht,

zur Herstellung von Gefrierschutzmittelkonzentraten für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben auf Basis von Alkylen-glykolen oder deren Derivaten.

- 5 8. Verwendung von Gefrierschutzmittelkonzentraten gemäß Anspruch 7 zur Herstellung von gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittel-zusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

EP 01/14786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09K5/20 H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 105 803 A (UNION CARBIDE CORP) 18 April 1984 (1984-04-18) cited in the application page 1, line 4 - line 8 page 3, line 25 - page 5, line 5 claims 1,4-6; tables 1,2 --- | 1-6 |
| A | US 4 684 475 A (MATULEWICZ WILLIAM N) 4 August 1987 (1987-08-04) example 2; table III claims 1,3,11,13 --- | 1-6 |
| A | WO 00 17951 A (BALLARD POWER SYSTEMS ; WATSON MARK K (CA); ST PIERRE JEAN (CA); CA) 30 March 2000 (2000-03-30) cited in the application the whole document --- | 7,8 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2002

Date of mailing of the international search report

24/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

T/EP 01/14786

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | DE 198 02 490 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE)) 29 July 1999 (1999-07-29) cited in the application the whole document ----- | 7,8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

EP 01/14786

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| EP 0105803 | A | 18-04-1984 | US | 4460478 A | 17-07-1984 |
| | | | CA | 1196490 A1 | 12-11-1985 |
| | | | DE | 3364204 D1 | 24-07-1986 |
| | | | EP | 0105803 A1 | 18-04-1984 |
| | | | JP | 1502840 C | 28-06-1989 |
| | | | JP | 59081376 A | 11-05-1984 |
| | | | JP | 63052072 B | 17-10-1988 |
| <hr/> | | | | | |
| US 4684475 | A | 04-08-1987 | CA | 1257085 A1 | 11-07-1989 |
| <hr/> | | | | | |
| WO 0017951 | A | 30-03-2000 | AU | 5723099 A | 10-04-2000 |
| | | | WO | 0017951 A1 | 30-03-2000 |
| | | | EP | 1116296 A1 | 18-07-2001 |
| <hr/> | | | | | |
| DE 19802490 | A | 29-07-1999 | DE | 19802490 A1 | 29-07-1999 |
| <hr/> | | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

T/EP 01/14786

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K5/20 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 0 105 803 A (UNION CARBIDE CORP) 18. April 1984 (1984-04-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 4 - Zeile 8 Seite 3, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 5 Ansprüche 1,4-6; Tabellen 1,2 --- | 1-6 |
| A | US 4 684 475 A (MATULEWICZ WILLIAM N) 4. August 1987 (1987-08-04) Beispiel 2; Tabelle III Ansprüche 1,3,11,13 --- | 1-6 |
| A | WO 00 17951 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;WATSON MARK K (CA); ST PIERRE JEAN (CA); CA) 30. März 2000 (2000-03-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- -/-- | 7,8 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Mai 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/05/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

/EP 01/14786

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|---|---------------------|
| A | <p>DE 198 02 490 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE)) 29. Juli 1999 (1999-07-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p> | 7,8 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14786

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0105803 | A | 18-04-1984 | US 4460478 A | 17-07-1984 |
| | | | CA 1196490 A1 | 12-11-1985 |
| | | | DE 3364204 D1 | 24-07-1986 |
| | | | EP 0105803 A1 | 18-04-1984 |
| | | | JP 1502840 C | 28-06-1989 |
| | | | JP 59081376 A | 11-05-1984 |
| | | | JP 63052072 B | 17-10-1988 |
| US 4684475 | A | 04-08-1987 | CA 1257085 A1 | 11-07-1989 |
| WO 0017951 | A | 30-03-2000 | AU 5723099 A | 10-04-2000 |
| | | | WO 0017951 A1 | 30-03-2000 |
| | | | EP 1116296 A1 | 18-07-2001 |
| DE 19802490 | A | 29-07-1999 | DE 19802490 A1 | 29-07-1999 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)